

THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING

IMAGES WITHIN THIS DOCUMENT ARE BEST AVAILABLE COPY AND CONTAIN DEFECTIVE IMAGES SCANNED FROM ORIGINALS SUBMITTED BY THE APPLICANT.

DEFECTIVE IMAGES COULD INCLUDE BUT ARE NOT LIMITED TO:

BLACK BORDERS

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT

ILLEGIBLE TEXT

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED PHOTOS

BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS

GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
RESCANNING DOCUMENTS *WILL NOT*
CORRECT IMAGES.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-161322

(43)Date of publication of application : 23.08.1985

(51)Int.Cl.

C01B 33/28

(21)Application number : 59-017525

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 02.02.1984

(72)Inventor : OTAKE MASAYUKI
TSURITA YASUSHI

(54) COMPOSITION OF CRYSTALLINE POROUS BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystalline porous body compsn. comprising crystals of aluminophosphosilicate having $\geq 10\mu$; length of one edge by selecting the compsn. of aq. mixture to be fed to the hydrothermal reaction and conditions of the hydrothermal reaction. CONSTITUTION: Aluminium hydroxide, and further morpholine and water are added to aq. phosphoric acid, and the mixture is stirred. After adding silica sol thereto, morpholine and water are added again and the mixture is further stirred. The mixture is charged in a "T flon" vessel and the vessel is housed in a stainless steel vessel, and hydrothermal reaction is performed at ca. 200° C for ca. 48hr. By this method, a crystalline porous body compsn. comprising aluminophosphosilicate crystal giving a spectrum of principal X-rays diffraction as shown in the Table-1 and having $\geq 10\mu$; length of n edge.

主成分のX線回折パターン (2θ度)	強度 (相対)
9.1	100
13.3	3
15.0	3
18.8	15
19.7	13
19.8	5
22.5	15
23.8	10
24.9	11
25.5	10
26.8	12
27.2	5
28.2	5
29.2	5
30.5	10
31.3	23
31.6	6

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-21844

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 33/34識別記号 庁内整理番号
D 6750-4C

⑭ 公告 平成5年(1993)3月25日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 結晶性多孔体組成物

⑯ 特 願 昭59-17525

⑰ 公 開 昭60-161322

⑱ 出 願 昭59(1984)2月2日

⑲ 昭60(1985)8月23日

⑳ 発 明 者 大 竹 正 之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉑ 発 明 者 釣 田 享 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

審 査 官 山 岸 勝 喜

1

㉔ 特許請求の範囲

1 含水状態において実質的に下記で示される粉末X線回折スペクトルを示し、大きさが一辺10 μ 以上のアルミノフオスホシリケートの結晶から実質的に成る結晶性多孔体組成物。

主要X線回折ピーク(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	I(相対強度)
9.5 \pm 0.2	S
12.8 \pm 0.2	W
14.0 \pm 0.2	W
16.0 \pm 0.2	M
17.9 \pm 0.2	M \sim W
20.5 \pm 0.2	S
25.1 \pm 0.2	M \sim W
25.8 \pm 0.2	W
30.5 \pm 0.2	M \sim W
31.2 \pm 0.2	M \sim W

(S:強、M:中強、W:弱)

2 大きさが一辺30 μ 以上のアルミノフオスホシリケートの結晶から実質的に成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の結晶性多孔体組成物。

発明の詳細な説明

本発明は結晶性多孔体組成物に関するものであり、詳しくは大粒のアルミノフオスホシリケ

2

トから実質的に成る結晶性多孔体組成物に関するものである。

アルミノシリケート多孔体であるゼオライトは、分子篩効果やイオン交換能を有しており、触媒や吸着剤等として広く利用されている。ゼオライトは四面体のアルミニウムおよび珪素のオキシアニオンが一定の規則性をもつて縮合した結晶性組成物であるから、同じ四面体構造を有する磷酸イオンでこれらのオキシアニオンの一部を置換し得る可能性がある。このような観点から、磷を含むゼオライトの合成が試みられており、方沸石(Zeolite P-C)、灰十字沸石(Zeolite P-W)、菱沸石(Zeolite P-R)、Zeolite P-A、Zeolite P-L、Zeolite P-B等の含磷デオライトが既に報告されている(デーダブリューブレック(D・W Breck)著、ゼオライトモレキュラーシーブス(Zeolite Molecular Sieves John Wiley & Sons, Inc.)。)

これらの含磷ゼオライトは、公知のアルミノシリケートゼオライトと類似の構造を有しており、一般に対応するアルミノシリケートデオライトの名称の前に“P”を冠して呼ばれている。これらの含磷ゼオライトは、製造条件により若干の変動はあるが、一般にモル比でSiO₂/P₂O₅>2かつSiO₂/Al₂O₃>1なる組成を有している。

また、最近、アルミノシリケートと異なる磷酸アルミニウム型の結晶性多孔体が報告されている(特開昭57-77015参照)。これは水和酸化アルミニウム、磷酸および含窒素有機塩基を含む水性混合物を水熱反応させることにより得られるゼオライト様物質であつて、公知のアルミノシリケートゼオライトとは異なつた構造を有しており、 AlPO_4-n と総称されている。

本発明者らはアルミノスオスフオシリケートについて研究を重ねた結果、いくつかの新規な結晶構造の物質を見出し、既に特許出願した(特願昭58-91140号参照)。これらのなかにはZYT-6と称する結晶構造のものがあるが、このものは、上記の明細書に記載の方法では、一辺の大きさが約 1μ ないしそれ以下の小さな粒径の結晶から実質的に成つていた。しかし吸着剤や触媒等の利用分野では、大粒径の結晶が要望されることがある。例えば触媒の反応原料に対する形状選択性を利用する場合には、大粒径の結晶からなる触媒ほど、反応の選択性が向上することが期待できる。

本発明は大粒径の結晶から成るアルミノフオスフオシリケート組成物、すなわち含水状態において実質的に下記で示される粉末X線回折スペクトルを示し、大きさが一辺 10μ 以上のアルミノフオスフオシリケートの結晶から実質的に成る結晶性多孔体組成物を提供するものである。

主要X線回折ピーク(対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	I(相対強度)
9.5 \pm 0.2	S
12.8 \pm 0.2	W
14.0 \pm 0.2	W
16.0 \pm 0.2	M
17.9 \pm 0.2	M~W
20.5 \pm 0.2	S
25.1 \pm 0.2	M~W
25.8 \pm 0.2	W
30.5 \pm 0.2	M~W
31.2 \pm 0.2	M~W

(S:強、M:中強、W:弱)

本発明についてさらに詳細に説明すると、本発明に係るアルミノフオスフオシリケートは、アルミナ源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基、特にモルホリンを含む水性混合物を水熱反応させることにより製造することができる。この水

性混合物の調製に用いるアルミナ源およびシリカ源としては、従来のゼオライトの製造に際して用いられているものが使用できる。例えばアルミナ源としては、水酸化アルミニウム、特にブソイドペーマイト相の水酸化アルミニウムが好適に使用される。シリカ源としては水ガラス、コロイド状シリカ、シリカヒドロゲル、テトラエチルシリケート等が使用される。また磷酸源としては正磷酸が好適に使用される。

上述のアルミナ源、シリカ源、磷酸源および含窒素有機塩基を混合して水性混合物を調製する際の順序は任意である。通常は先ずアルミナ源と磷酸源とを混合し、これに含窒素有機塩基を加えて中和したのち、さらにシリカ源を添加してよく混合する方法が用いられる。

水性混合物の組成は、酸化物のモル比で表示して、一般に $0.05 < \text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 < 50$ 、 $0.05 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 50$ の範囲であり、より限定的には $0.1 < \text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 < 10$ 、 $0.1 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$ の範囲である。また、そのpHは一般に5~12、特に6~12の範囲にあることが好ましい。水性混合物は一般に粘性のあるゲル状であつて固液分離し難い性状を有している。また、水性混合物中には、所望により、上記以外の他の成分を共存させてもよい。このような付随的成分としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、塩、アルコールその他の親水性有機溶媒等があげられる。例えばアルコールが共存すると、均一かつ大粒径の結晶が得られ易く、顕微鏡で観察した場合に結晶表面がきれいで付着物等による汚染が抑制される効果がある。

水性混合物から本発明に係るアルミノフオスフオシリケートへの転換は一般に100~300℃の温度で行なわれる。所要時間は通常、12時間~30日である。この結晶化反応は一般に水熱反応と称されているものであり、水性混合物を耐圧容器に入れ、自己発生圧下ないしは気体加圧下、静置ないしはゆるい攪拌条件下、所定温度で所定時間保持することにより行なわれる。

水熱反応により生成するアルミノフオスフオシリケート中には、水性混合物の調製に使用した含窒素有機塩基が含まれているが、これは結晶を焼成すると容易に消失する。また同時に結晶中の水分も除去されて結晶はいわゆる活性化された状態

となり、各種の化合物を吸着し得る状態となる。また、水性混合物中にナトリウムイオン等の陽イオンが存在する場合には、これらの陽イオンを含むアルミノフオスシリケートが生成する。本発明に係る結晶性多孔体組成物の利用に際し、これらの陽イオンの存在が好ましくない場合には、常法によりイオン交換してアンモニウム型にしたのち、焼成してH型にすればよい。

本発明によれば、水熱反応に供する水性混合物の組成および水熱反応条件を選択することにより、一辺の大きさが 10μ 以上の結晶から実質的に成る生成物を得ることができる。特に水性混合物中にモルホリンを存在させると、比較的短時間水熱反応させるだけで大結晶からなる生成物が容易に得られるので有利である。また生成物の熱安定性は良好で、 600°C 程度で空気流通下に数時間加熱しても、結晶性の低下は殆んど認められない。

従来、ゼオライトの合成においては結晶の大きさが 1μ 以上の生成物を得ることは一般に困難であり、ゼオライトの種類毎にそれぞれ独自の方法により大きな結晶からなる生成物を合成することが研究されている。例えばZSM-5ゼオライトでは、高価な添加剤の使用、複雑な前処理、長時間の水熱反応等により、粒径 1μ 以上の結晶を生成させることが提案されている（特開昭53-147699、54-60297、56-54222参照）。

従って本発明により 10μ 以上の大きさの結晶から実質的に成る生成物が容易に得られることは驚くべきことである。

また、公知の方法で合成されたアルミノシリケートゼオライトでは、その組成は酸化物のモル比で表示して、一般に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ の範囲にある。またアルミノフオスシリケートの場合には、その組成（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比）は、アルミノシリケートゼオライトよりも若干大きくなるものと考えられている。しかるに本発明によれば $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$ の組成のアルミノフオスシリケートが容易に生成する。また、本発明によれば $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 2$ 、特に $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1$ という、従来一般のアルミノフオスシリケートには見られなかった燐の比率の高い生成物が得られる。

本発明によれば一辺の大きさが 10μ 以上、所望ならば 30μ 以上の結晶から実質的に成る生成物を

容易に得ることができ、その結晶形は主として直方体である。生成物はそのままで本発明に係る結晶性多孔体組成物とすることができるが、所望ならば公知の分級手段により分級して、その結晶の大きさを揃えたり、より大粒径の結晶から成る組成物とすることができる。

本発明に係る結晶性多孔体組成物は、公知のゼオライトと同様に吸着剤、触媒、触媒担体等として有用である。特に本発明の組成物は、大粒径の結晶から成っているため、従来の粉状のものに比較して、飛散が少なく取扱性に優れている。また触媒としてはその形状選択性が要求される場合、例えばメタノールからの炭化水素の合成等に好適である。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、水和酸化アルミニウムとしてはコンディア社製品（ブソイドペーミット、 Al_2O_3 含有量 75%）を、またシリカゾルとしては触媒化成社製品（カカロイドS-30H、 SiO_2 含有量30%）を用いた。

実施例 1

85%燐酸17.3gを水60mlに溶解し、これに水和酸化アルミニウム10.3gを添加し、さらにモルホリン6.6g及び水10mlを加えて30分間攪拌した。これにシリカゾル15.02gを添加したのちモルホリン6.6g及び水10mlを加えてさらに30分間攪拌した。これをテフロン製の容易に入れてステンレス容器に収納し、 200°C で48時間水熱反応を行なわせた。濾過して生成物を回収し、水洗したのち 100°C で乾燥した。

この生成物は無色透明で、その粉末X線回折図は表-1の通りであつた。化学分析による組成は、モル比で $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1.37 : 0.60$ であつた。また電子顕微鏡による測定によれば、生成物は直方体状の結晶形を有し、その大きさは約 $40 \times 40 \times 50\mu$ ～約 $100 \times 100 \times 200\mu$ 程度の大きさであることが判明した。

表-1

主要X線回折ピーク（対陰極Cu-K α ）

2 θ (回折角)	I(強度)
9.51	100
12.83	3

7		8	
14.02	3	31.26	13
15.98	33	31.86	5
17.87	13	実施例 2	
19.08	9	85%磷酸17.3gを水60mlに溶解し、これに水和	
20.55	83	5 酸化アルミニウム10.3gを添加し、さらにモルホ	
22.08	14	リン7.6gを水10mlを加えて30分間攪拌した。こ	
23.04	12	れにシリカゾル15.02gを添加したのちモルホリ	
25.08	44	ン7.6g、水10ml及びn-ブタノール20mlを加え、	
25.84	18	さらに30分間攪拌した。これをテフロン製の容器	
27.58	6	10 に入れてステンレス容器に入れ、200℃で60時間	
28.27	6	水熱反応を行なわせた。濾過により生成物を回収	
29.52	4	し、水洗したのち100℃で乾燥した。得られた生	
30.54	40	成物は無色透明で、添付第1図の電子顕微鏡写真	
31.13	23	に示すように、一辺が10μ以上の大きな結晶であ	
31.61	6	15 った。このものの粉末X線回折図を表-3に示	
参考例 1		す。	
実施例 1 の結晶を600℃で4時間、空气中で焼		表-3	
成した。焼成後の結晶の粉末X線回折図を表-2		主要X線ピーク (対陰極Cu-Kα)	
に示す。表-1と表-2との対比から、焼成して		2θ(回折角)	I(強度)
も結晶は殆んど破壊されないことが確認された。		20 9.52	100
焼成後の結晶を熱天秤にのせ、ヘリウム気流中		12.84	5
で510℃に30分間保持したのち所定温度に保ち、		14.02	2
水蒸気を含ませたヘリウムを流通させて水の吸		15.99	19
着量を測定した。その結果、20℃で32(重量) %、		17.92	10
110℃で6.9(重量) %の水が吸着されることが判		25 19.08	7
明した。		20.57	66
表-2		22.07	10
主要X線回折ピーク (対陰極Cu-Kα)		23.04	7
2θ(回折角)	I(強度)	25.09	29
9.58	100	30 25.84	10
13.02	22	27.59	4
14.03	4	28.28	4
16.17	10	29.52	4
17.82	10	30.55	26
19.20	7	35 31.16	21
20.81	31	31.61	3
22.08	5	実施例 3	
23.24	7	シリカゾルの使用量7.5gとした以外は実施例	
25.03	12	1 と全く同様にして水性混合物を調製し、200℃	
26.19	12	40 で64時間水熱反応を行なわせた。濾過して生成物	
27.98	6	を回収し、水洗したのち100℃で乾燥した。この	
28.31	8	生成物は無色透明で、その焼成後の粉末X線回折	
29.85	5	図は表-4の通りである。この表-4から、この	
30.94	24	生成物はZYT-6以外の結晶が若干混在してい	

9

10

ると推定される。生成物を電子顕微鏡で測定した結晶、結晶は立方体に近い形状をしており、一辺が約 20μ のものと、一辺が約 100μ のものが混在していた。

表-4

主要X線ピーク (対陰極Cu-K α)

2 θ (回折角)	I(強度)
9.59	100
13.02	24
14.07	6
16.16	12
17.84	16
19.19	9
20.43	94
20.81	44
21.54	55
21.67	14
22.15	8
23.13	55
25.06	22

26.18	17
27.18	16
27.93	10
28.30	11
29.85	17
30.93	37
31.27	20
31.86	7

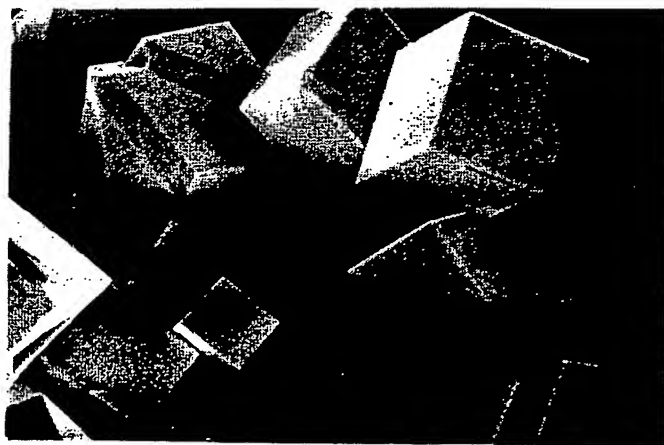
比較例 1

10 特願昭58-91140号の実施例5により得られた生成物(ZYT-6)の電子顕微鏡写真を第2図に示す。この図から生成物は一辺の大きさが 1μ 前後ないしそれ未満の小さな結晶から成っていることがわかる。

15 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る結晶性多孔体組成物の形状を電子顕微鏡写真(倍率1000倍)で表わした図である。第2図は先願の特願昭58-91140の実施例5により得られた生成物の形状を電子顕微鏡写真(倍率12500倍)で表わした図である。

第 1 図



第 2 圖

